

Rec'd PCT/PTO 24 AUG 2004
PCT/KR 03/00362

RO/KR 21.02.2003 #2

REC'D 14 MAR 2003

WIPO

PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

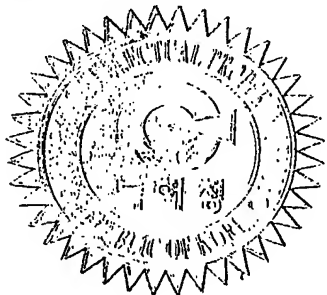
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0009978
Application Number PATENT-2002-0009978

출원 년 월 일 : 2002년 02월 25일
Date of Application FEB 25, 2002

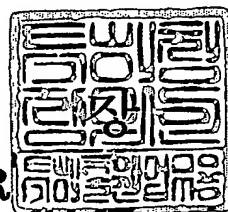
출원인 : 한국엔지니어링플라스틱 주식회사
Applicant(s) KOREA ENGINEERING PLASTICS CO., LTD



2003 년 01 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2002.02.25
【발명의 명칭】	우수한 내마모성 및 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물
【발명의 영문명칭】	Polyacetals composition having excellent durability and abrasion-preventing effect
【출원인】	
【명칭】	한국엔지니어링플라스틱 주식회사
【출원인코드】	1-1998-004277-8
【대리인】	
【성명】	이철
【대리인코드】	9-1998-000351-1
【포괄위임등록번호】	2001-027739-1
【대리인】	
【성명】	이인실
【대리인코드】	9-1998-000349-5
【포괄위임등록번호】	2001-027740-4
【대리인】	
【성명】	염승윤
【대리인코드】	9-1998-000397-9
【포괄위임등록번호】	2001-027741-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김탁규
【성명의 영문표기】	KIM, Tak Kyu
【주민등록번호】	520303-1052316
【우편번호】	435-047
【주소】	경기도 군포시 궁내동 백두아파트 982동 2205호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정충렬
【성명의 영문표기】	JEONG, Chung RyoI

【주민등록번호】	671117-1057311
【우편번호】	431-060
【주소】	경기도 안양시 동안구 관양동 1586-5 한가람아파트 205동 1202호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	신기철
【성명의 영문표기】	SHIN, Ki Chu
【주민등록번호】	720910-1805015
【우편번호】	435-857
【주소】	경기도 군포시 오금동 1156-1 한라아파트 403동 603호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 철 (인) 대리인 이인실 (인) 대리인 염승운 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	3 면 3,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	5 항 269,000 원
【합계】	301,000 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 우수한 내마모성 및 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물에 관한 것으로, 폴리옥시메틸렌 단독 또는 공중합체, 산화방지제, 열안정제, 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 및 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터로 이루어진 폴리아세탈 수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명에 따른 폴리아세탈 수지 조성물은 기계적 성질, 내약품성, 내열성, 치수 안정성, 전기적 특성이 우수할 뿐만 아니라 내마모성이 현저히 우수하고 박리방지의 효과도 얻을 수 있다.

【대표도】

도 3

【색인어】

폴리아세탈 수지, 내마모성, 박리방지, 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체, 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터

【명세서】**【발명의 명칭】**

우수한 내마모성 및 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물 {Polyacetals composition having excellent durability and abruption-preventing effect}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 폴리아세탈 수지 조성물의 내마모성을 측정하기 위한 방법을 개략적으로 도시한 도이고,

도 2는 종래의 수지 조성물을 사용하여 층분리가 일어난 경우의 사진이며,

도 3은 본 발명에 따른 수지 조성물을 사용하여 층분리 없이 우수한 박리방지효과를 나타냄을 보여주는 사진이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<4> 본 발명은 우수한 내마모성 및 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물에 관한 것으로, 폴리옥시메틸렌 단독 또는 공중합체, 산화방지제, 열안정제, 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 및 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터로 이루어지며 우수한 내마모성과 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물 및 이를 적용한 성형품에 관한 것이다.

<5> 폴리아세탈 수지는 기계적 성질, 내약품성, 내열성, 치수 안정성, 전기적 특성 등이 우수하여 가정용 잡화에서 자동차 분야에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다. 특

히, 폴리아세탈 수지는 기계적 특성이 우수할 뿐만 아니라, 내마찰마모성이 뛰어난 것으로 알려져 있어 기어류 및 베어링류 등 내마찰마모성이 필요한 부품에 적용되는 사례를 쉽게 찾아볼 수 있다. 그러나, 산업이 발전함에 따라 폴리아세탈 수지의 일반 특성 및 내마찰마모성 고도화에 대한 요구가 한층 더 높아지고 있다.

<6> 일반적으로 폴리아세탈 수지의 내마찰마모성을 향상시키기 위해 폴리아세탈 수지의 표면장력을 낮추고 슬라이딩성을 원활하게 하는 오일류나 윤활제 등을 이용할 수 있다. 그러나, 이러한 폴리아세탈 수지 조성물의 성형품에 고하중이 가해질 경우 소음이 발생하고, 폴리아세탈 수지가 마모되어 그 사용범위에 제약이 있다.

<7> 상기 오일 및 윤활제에 의한 폴리아세탈 수지 조성물의 마찰마모성 문제점을 개선하는 방법으로 고분자 형태의 내마모제가 적용되고 있다. 폴리아세탈 수지에 사용되는 고분자 형태의 내마모제는 주로 폴리올레핀계 수지로서, 폴리에틸렌 공중합체를 사용하고, 일부 불소수지를 사용하는 경우도 있다. 그러나, 고분자 형태의 내마모제를 사용하는 경우에는 내마모제와 폴리아세탈 수지간의 상용성이 없어 폴리아세탈 수지 조성물의 일반 물성의 저하를 유도하고, 사출성형시 폴리아세탈 수지와 내마모제 간의 상분리에 의한 사출성형품의 표면박리를 발생시켜 고분자 형태의 내마모제 사용함량에 대한 제한이 있으며, 이로 인해 고분자 형태의 내마모제 적용을 통한 폴리아세탈 수지의 내마찰마모성 개선은 그 한계가 있었다.

<8> 고분자 형태의 내마모제를 적용하여 폴리아세탈 수지의 내마찰마모성을 개선

하면서 성형가공성, 표면박리, 기계적 물성의 균형을 이루기 위한 연구는 계속되고 있으며, 한국특허공고 제94-1168호에는 특정 무기물을 혼합하여 폴리아세탈 수지와 고분자 형태 내마모제의 상용성 문제를 해결하는 방법이 기재되어 있다. 그러나, 상기 방법은 물질간의 상용성을 높이는 방법이라기보다는 무기물 적용을 통한 물리적인 혼합에 의한 박리 문제 해결로 볼 수 있다.

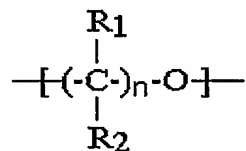
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <9> 이에 본 발명자들은 고분자 형태의 내마모제인 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체를 폴리아세탈 수지에 적용하여 내마찰마모성을 개선하고, 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터를 적용하여 폴리아세탈 수지 성형품의 표면 박리 문제를 해결할 수 있는 폴리아세탈 수지 조성물을 발견하였고, 본 발명은 이에 기초하여 완성되었다.
- <10> 따라서, 본 발명의 목적은, 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 및 히드록시드 지방산 유도체를 이용하여 개선된 내마찰마모성을 갖고, 폴리에틸렌 비닐아세테이트와 폴리아세탈 수지간의 상용성을 높여 물질간의 결합력을 높임으로써 폴리아세탈 수지 성형품의 박리방지 효과를 얻는 폴리아세탈 수지 조성물 및 이를 적용한 성형품을 제공하는 데 있다.
- <11> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 우수한 내마모성 및 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물은, 하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시메틸렌 단독 또는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 공중합체 100중량부; 산화방지제 0.01 내지 1.0중량부; 열안정제 0.01 내지 1.0중량부; 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 0.5 내지 5.0중량부; 및 하기 화학식 4로 표시되는 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터 0.1 내지 2.0중량부로 이루어진다.

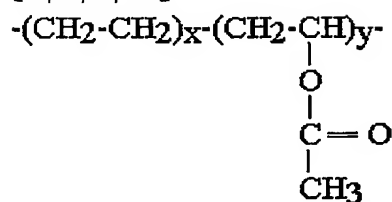
<12> 【화학식 1】



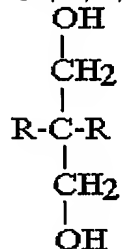
<13> 【화학식 2】



<14> 【화학식 3】



<15> 【화학식 4】



<16> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬기 및 아릴기이며, n 은 2 내지 6의 정수이고, x 의 함량은 97 내지 59중량부, y 의 함량은 3 내지 41중량부이며, R 은 $\text{—CH}_2\text{—O—CO—C}_A\text{H}_B$ 이며 여기서 A 는 8 내지 19이고 B 는 17 내지 39이다.

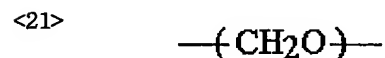
<17> 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 성형품은 전술한 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하여 제조되며, 전기·전자, 자동차 분야의 각종 기어류, 버티칼 블라인더 또는 컨베이어 벨트를 들 수 있다.

【발명의 구성 및 작용】

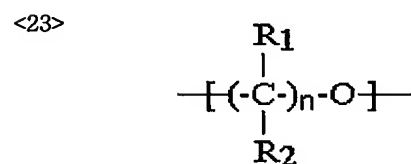
<18> 이하, 본 발명을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

<19> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리아세탈 수지 조성물의 주 수지로 사용되는 폴리옥시메틸렌 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 옥시메틸렌 단독중합체이거나, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물이 랜덤하게 결합된 공중합체이다.

<20> 화학식 1



<22> 화학식 2



<24> 상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬기, 아릴기이며, n 은 2 내지 6의 정수이다.

<25> 또한 상기 폴리옥시메틸렌 공중합체의 중합반응시에 사용되는 촉매로는 공지의 음이온성 촉매 또는 양이온성 촉매가 모두 사용될 수 있다. 트리옥산의 중합화 촉매로는 염소, 브롬, 요오드와 같은 할로젠; 알킬 또는 알릴술폰산, HClO_4 , HIO_4 , HClO_4 의 유도체, $\text{CPh}_3(\text{IO}_4)$, R_3SiHSO_4 등과 같은 유기산 및 무기산; BF_3 , SbF_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , FeCl_3 , ZrCl_4 , MoCl_5 , SiF_4 등의 금속할로젠 화합물; $\text{BF}_3 \cdot \text{OH}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, $\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{PF}_5 \cdot \text{HF}$, BF_3 -10-하이드록시아세트페놀, $\text{Ph}_3\text{CSnCl}_5$, Ph_3CBF_4 , $\text{Ph}_3\text{CSbCl}_6$ 등과 같은 금속할로젠화물의 착체; 구리, 아연, 카드뮴, 철, 코발트, 니켈의 카르복시레이트 화합물

과 같은 금속에스테르; $P_2O_5 + SO_2$, $P_2O_5 +$ 인산에스테르 등과 같은 금속산화물; 및 유기금속과 금속할로젠 화합물을 조합시킨 촉매 등을 들 수 있는데, 이 중 삼불화붕소의 배위 결합 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<26> 본 발명에서 사용할 수 있는 산화방지제는 힌더드페놀류, 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀), 헥사메틸렌글리콜-비스-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시히드로신나메이트), 테트라키스[메틸렌(3,5-디-*t*-부틸-4-히드로시히드로신나메이트)]메탄, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페놀)프로피오네이트, 4,4'-메틸렌비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴-비스-(6-*t*-부틸-3-메틸-페놀), 디-스테아릴 3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질포스네이트, 2-*t*-부틸-6-(3-*t*-부틸-5-메틸-2-히드록시벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 3,9-비스 2-[3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-1,1-디메틸에틸-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸 등, 및 힌더드아민류, 예를 들어 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-스테아로일옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-아크리록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤조일톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-시클로헥시옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-페녹시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-벤질옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 4-(페닐카르바모이옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)옥살레이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)알로네이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세퍼케이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-피페리딜)세퍼케이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)테레프

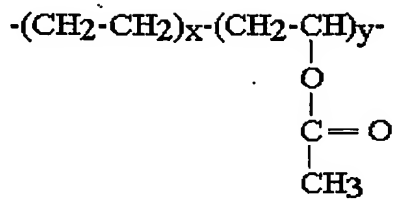
탈레이트, 1,2-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜옥시)에탄, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)헥사메틸렌-1,6-디카르바메이트, 비스(1-미틸-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아디페이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트 등이 있다. 그 중에서 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트, 1,6-헥산-디올-비스-3(3,5-디-t-부틸-4-히드록시-페닐)프로피오네이트 및 테트라키스[메틸렌(3,5-디-t-부틸-4-히드록시히드로신나메이트)]메탄로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용하는 것이 바람직하며, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트가 가장 바람직하다. 또한, 산화방지제의 함량은 0.01 내지 1.0중량부이고, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량부이다.

<27> 또한 본 발명에서 사용할 수 있는 열안정제는 포름알데히드와 반응하여 폴리옥시메틸렌 중합물의 열안정성을 향상시키는 역할을 수행하는 것으로서, 합질소계 화합물, 예를 들어 6-페닐-1,3,5-트리아진-2,4-트리아민(벤조구아나민), 2,4,6-트리아미노-1,3,5-트리아진(멜라민), 카르보닐디아미드(우레아), 디시안디아미드, 아이소프탈릭디히드라지드(히드라진), 및 알콜계 화합물, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 에틸렌-비닐알콜 코폴리머, 솔비톨, 솔비탄 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 것이 바람직하며, 특히 2,4,6-트리아미노-1,3,5-트리아진(멜라민)이 바람직하다. 상기 폴리옥시메틸렌 중합체의 열안정제의 함량은 0.01 내지 1.0중량부이며, 바람직하게는 0.1 내지 0.5중량부이다.

<28> 한편, 본 발명에서 사용되는 고분자 형태 내마모제는 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체로 하기 화학식 3으로 표시된다.

<29> 화학식 3

<30>



<31>

상기 식에서 x의 함량은 97 내지 59중량부이고, y의 함량은 3 내지 41중량부이다. 이러한 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체에 있어서, 폴리에틸렌의 함량이 많을수록 폴리아세탈 수지 조성물의 내마찰마모성은 우수하지만, 폴리아세탈 수지와 상용성이 없어 성형품의 표면박리가 심하게 발생하게 된다. 그러므로, 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체는 비닐아세테이트 함량이 20중량부 이상인 것을 선택하여 적용하는 것이 바람직하며, 특히 비닐아세테이트의 함량이 28중량부(폴리에틸렌의 함량 72중량부)인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체의 비중이 0.93~0.98이고, 특히 0.95인 것이 바람직하다. 상기 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체의 함량은 0.5 내지 5.0중량부이며, 바람직하게는 2.0 내지 3.0중량부이다. 이때, 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체의 함량이 0.5중량부 미만이면 폴리아세탈수지 조성물의 내마찰마모성이 저하되고, 5.0중량부를 초과하면 폴리아세탈수지 조성물의 기계적 특성이 저하된다.

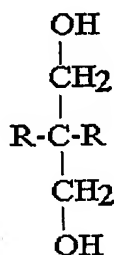
<32>

본 발명에서 사용되는 히드록시드 지방산 유도체인 히드록시드 펜터틸티올 (파셜) 페틱 엑시드 이스터는 하기 화학식 4로 표시된다.

<33>

화학식 4

<34>



<35> 상기 식에서 R은 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_A\text{H}_B$ 이며 A는 8 내지 19이고 B는 17 내지 39이다.

<36> 일반적으로 폴리아세탈 수지의 내마찰마모성 향상에 사용되는 활제는 주로 탄소수가 20 이상인 고급지방산 및 유도체, 광유, 하이드레이티드 왁스 등이 있다. 그러나, 본 발명에 사용한 히드록시드 지방산 유도체인 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터는 상기 화학식 4의 구조와 같이 히드록시기가 대칭구조로 되어 있어, 폴리아세탈 수지의 폴리에틸렌 비닐아세테이트와의 상용성이 높아져 성형품의 표면박리 현상을 억제하게 된다. 이를 입증할 수 있는 사진이 도 3에 도시되어 있다. 일반적으로 사용하는 지방산, 지방산 이스터는 폴리아세탈 수지 및 폴리에틸렌 비닐아세테이트와의 반응성이 없어 폴리아세탈 수지와 폴리에틸렌 비닐아세테이트간의 층분리를 유도하게 되며, 이는 도 2에 도시되어 있다. 예를 들어, 도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 펜터틸티올 엑시드 이스터는 구조적으로 폴리아세탈 수지와의 반응성이 없어 폴리옥시메틸렌 중합체의 박리를 발생시키는바, 본 발명에 따른 히드록시드 펜터틸티올 엑시드 이스터와의 반응성 차이는 후술할 실시예 및 비교예를 통하여 검증되었다. 또한, 본 발명에 있어서, 특히 바람직하게 사용된 히드록시드 펜터틸티올 엑시드 이스터는 A가 17이고, B는 35이며, 폴리아세탈 수지 조성물이 금속과의 내마찰마모성을 향상시키는 기능도 수행한다. 상기 폴리옥시메틸렌 중합체의 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터의 함량은 0.1 내지 2.0중량부이며 바람직하게는 0.4 내지 1.0중량부이다. 이 때, 히드록시드 펜터틸티올 페틱 엑시드

이스터의 함량이 0.1중량부 미만이면 폴리아세탈수지 조성물의 대(對)금속 마찰마모특성이 저하되고, 2.0중량부를 초과하면 폴리아세탈 수지 조성물의 가공중 슬립현상으로 가공성이 저하된다.

<37> 한편, 본 발명에 사용되는 안정화 공정의 장치는 가열용융 안정화 공정에 이용되는 용융장치로서 공지된 모든 장치가 사용될 수 있는데, 예를 들어 배출기를 갖는 단축압출기, 다단 배출공을 갖는 쌍축압출기 또는 2축 샤프트 패들형 연속 혼합식 압출기 등이 사용될 수 있다. 상기 장치에서 본 발명에 따른 조성물을 제조할 때, 중합안정제 등의 첨가제를 혼합하면서 안정화시키고, 2차로 폴리옥시메틸렌 용융온도 이상의 범위(160~250℃)에서 배출공이 있는 패들형 반응형 압출기 또는 2축 로터형 믹서에 첨가제를 투입하면서 가공하고 150~400torr의 감압하에서 제조한다. 수득된 물질은 2시간 내지 10시간 동안 80℃로 건조하여 후처리한다. 만약 감압조건 및 건조조건이 상기 범위를 벗어날 경우에는 폴리옥시메틸렌 중합물에 불안정 말단이 증가되어 중합물의 열안정성을 저하시킬 우려가 있다.

<38> 이렇게 제조된 중합물은 내마찰마모성이 요구되는 성형품에 적용되는데, 전기·전자, 자동차 분야의 각종 기어류, 버티칼 블라인더, 컨베이어 벨트 등으로 사용될 수 있다.

<39> 본 발명에 따른 폴리아세탈 수지의 내마찰마모성, 박리발생 평가방법은 다음과 같다.

<40> 1) 내마찰마모성

<41> 도 1에 있어서, 외경이 25.6mm, 내경이 20mm 및 높이가 15mm인 시험편을 사출성형한 후 고정시키고, 대(對)수지인 경우에는 가압하중 6.6kgf 및 선속도 10cm/s의 구동조건으로, 대(對)금속인 경우에는 가압하중 11.8kgf 및 선속도 30cm/s의 구동조건으로 시험을 실시한다. 이 때, 하기 식을 이용하여 동마찰계수와 비마모량을 계산하여 내마찰마모성을 평가한다(단, 시험시간은 2 시간).

<42>
$$\text{동마찰계수} = \frac{\text{마찰력(kgf)} \times 10\text{cm}}{\text{가압하중(kgf)} \times 1.14\text{cm}}$$

<43>
$$\text{비마모량} = \frac{\text{마모중량(mg)}}{\text{밀도(mg/mm}^3\text{)} \times \text{가압하중(kgf)} \times \text{주행거리(km)}}$$

<44> * 시험기기 : 트러스트 타입(Thrust Type) 마찰마모 시험기

<45> 2) 박리발생

<46> 폴리아세탈 수지 조성물의 박리발생은 일반 사출기를 사용하여 사출압력 75kgf/cm², 사출속도 90%로 원판(두께 1mm, 직경 100mm)을 사출성형한 후 성형품 게이트부 근처 표면을 칼로 긁고 박리를 확인한다.

<47> 박리발생 : 0(미발생) ←----- 박리발생정도----->5(박리가 심함)

<48> 3) 충분리

<49> 일반 사출기 사용하여 사출압력 75kgf/cm², 사출속도 90%로 원판(두께 1mm, 직경 100mm)을 사출성형한 후 성형품 게이트부를 수직방향으로 박편을 만들고 광학현미경으로 충분리를 관찰한다.

<50> 충분리 : X(미발생), O(발생)

<51> 실시예 1

<52> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 펠라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부, 히드록시드 펜터릴티올 페틱 엑시드 이스터 0.4중량부를 첨가하여 쌍축 압출기에 넣고 230℃에서 압출하여 수지를 얻었다. 수득한 수지를 80℃에서 5시간 건조하여 사출기를 이용하여 200℃에서 원판시험편(두께 1mm, 직경 100mm)을 사출하여 박리발생 및 충분리를 관찰하였으며, 마찰마모 시험편을 사출하여 내마찰마모성을 평가하였다.

<53> 실시예 2

<54> 히드록시드 펜터릴티올 파셜 페틱 엑시드 이스터 0.6중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<55> 실시예 3

<56> 히드록시드 펜터릴티올 파셜 페틱 엑시드 이스터 0.8중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<57> 실시예 4

<58> 히드록시드 펜터릴티올 파셜 페틱 엑시드 이스터 1.0중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<59> 실시예 5

<60> 히드록시드 펜터릴티올 파셜 페틱 엑시드 이스터 2.0중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<61> 실시예 6

- <62> 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 2.0중량부 및 히드록시드 펜터틸티올 파셜 페
틱 엑시드 이스터 2.0중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시
하였다.
- <63> 실시예 7
- <64> 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 5.0중량부 및 히드록시드 펜터틸티올 파셜 페
틱 엑시드 이스터 2.0중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시
하였다.
- <65> 비교예 1
- <66> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스
-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부를 첨가하여 실시예 1과
동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.
- <67> 비교예 2
- <68> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 2.0중량부
, 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로
피오네이트 0.3중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을
평가하였다.
- <69> 비교예 3
- <70> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부
, 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로

피오네이트 0.3중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<71> 비교예 4

<72> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부 및 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터 0.4중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<73> 비교예 5

<74> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부 및 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터 0.6중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<75> 비교예 6

<76> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부 및 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터 0.8중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<77> 비교예 7

<78> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 멜라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페

닐)-프로피오네이트 0.3중량부 및 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터 1.0중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<79> 비교예 8

<80> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 펄라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부 및 펜터틸티올 페틱 엑시드 이스터 2.0중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<81> 비교예 9

<82> 폴리옥시메틸렌 중합체 100중량부에 에틸렌 비닐아세테이트(x=72, y=28) 3.0중량부, 펄라민 0.1중량부, 트리에틸렌글리콜-비스-3-(3-t-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)-프로피오네이트 0.3중량부 및 글리세린 모노 스테아레이트 0.6중량부를 첨가하여 실시예 1과 동일한 방법으로 수지를 제조하고 물성을 평가하였다.

<83> 상기 실시예 및 비교예의 방법으로 실시하여 얻어진 수지 조성물의 물성분석결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<84>

【표 1】

구분		내마찰마모성				박리발생	충분리
		對 수지		對 금속			
		동마찰계수	비마모량 (mm ³ /kgf·km)	동마찰계수	비마모량 (mm ³ /kgf·km)		
실시예	1	0.19	0.25	0.25	0.04	0	×
	2	0.18	0.24	0.22	0.03	0	×
	3	0.18	0.23	0.20	0.03	0	×
	4	0.18	0.23	0.19	0.02	0	×
	5	0.18	0.20	0.22	0.02	0	×
	6	0.24	0.20	0.16	0.02	0	×
	7	0.16	0.19	0.16	0.02	0	×
비교예	1	0.36	5.70	0.52	0.08	0	○
	2	0.24	5.86	0.51	0.05	1	○
	3	0.24	0.42	0.47	0.04	1	○
	4	0.23	0.32	0.45	0.04	1	○
	5	0.20	0.24	0.23	0.04	2	○
	6	0.19	0.23	0.21	0.03	4	○
	7	0.18	0.23	0.20	0.03	5	○
	8	0.18	0.23	0.19	0.03	5	○
	9	0.19	0.23	0.25	0.03	3	○

<85> 상기 표 1에서 보면, 본 발명에 따른 폴리아세탈 조성물은 수지 대 수지, 및 수지 대 금속에서의 내마찰마모성이 개선됨을 알 수 있고, 폴리아세탈 수지 및 폴리에틸렌 비닐아세테이트와 상용성이 없는 지방산을 첨가한 경우에는 폴리아세탈 수지 조성물의 내마찰마모성은 향상되지만 사출성형품의 박리가 발생됨을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<86> 상기 실시예 및 비교예를 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리아세탈 수지 조성물은, 기계적 성질, 내약품성, 내열성, 치수 안정성, 전기적 특성이 우수할 뿐만 아니라 내마모성이 현저히 우수하고 박리방지의 효과도 얻을 수 있다.

<87> 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것으로 본 발명의 구체적인 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1로 표시되는 폴리옥시메틸렌 단독 또는 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물의 공중합체 100중량부;

산화방지제 0.01 내지 1.0중량부;

열안정제 0.01 내지 1.0중량부;

하기 화학식 3으로 표시되는 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 0.5 내지 5.0중량부; 및

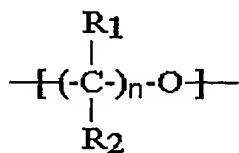
하기 화학식 4로 표시되는 히드록시드 펜터킬티올 페틱 엑시드 이스터 0.1 내지 2.0중량부;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 우수한 내마모성 및 박리방지효과를 갖는 폴리아세탈 수지 조성물:

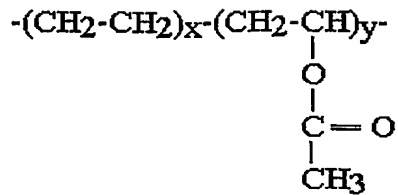
화학식 1



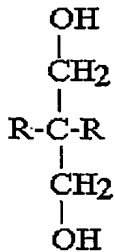
화학식 2



화학식 3



화학식 4



상기 식에서 R_1 및 R_2 는 서로 같거나 다르게 수소, 알킬기 및 아릴기이며, n 은 2 내지 6의 정수이고, x 의 함량은 97 내지 59중량부, y 의 함량은 3 내지 41중량부이며, R 은 $-\text{CH}_2\text{-O-CO-C}_A\text{H}_B$ 이며 여기서 A 는 8 내지 19이고 B 는 17 내지 39이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체는 비닐아세테이트의 함량이 20~41중량부인 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 수지 조성물.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체는 비중이 0.93~0.98인 것을 특징으로 하는 폴리아세탈 수지 조성물.

【청구항 4】

제1항 내지 제3항에 따른 폴리아세탈 수지 조성물을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 내마찰마모성이 요구되는 성형품.

1020020009978

출력 일자: 2003/1/7

【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 성형품은 전기·전자, 자동차 분야의 각종 기어류, 버티칼 블라인더 또는 컨베이어 벨트인 것을 특징으로 하는 성형품.

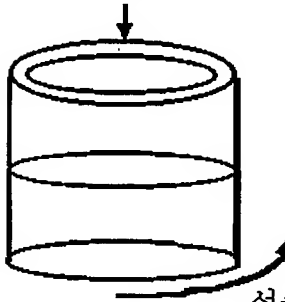
【도면】

【도 1】



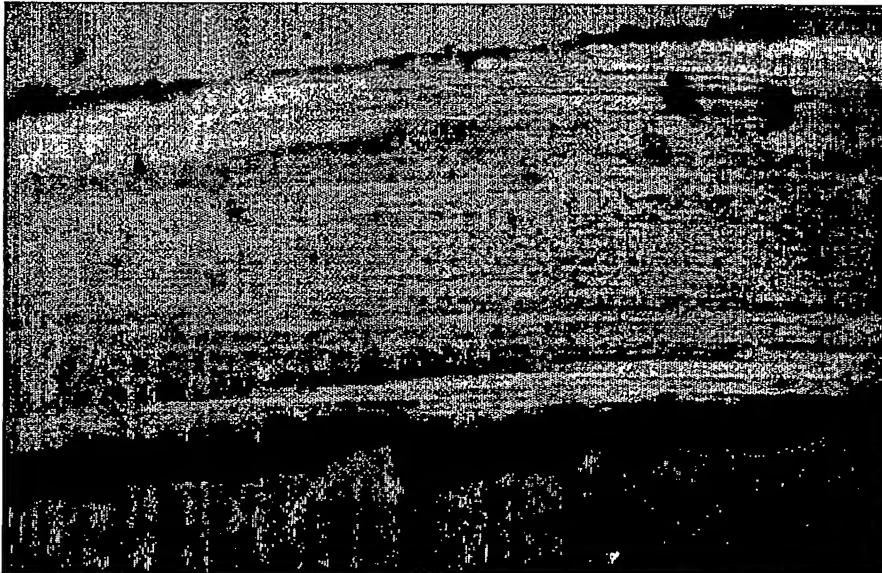
시험편 외경 : 25.6mm
시험편 내경 : 20mm
시험편 높이 : 15mm

가압하중(6.6kgf, 11.8kgf)



선속도(10cm/s, 30cm/s)

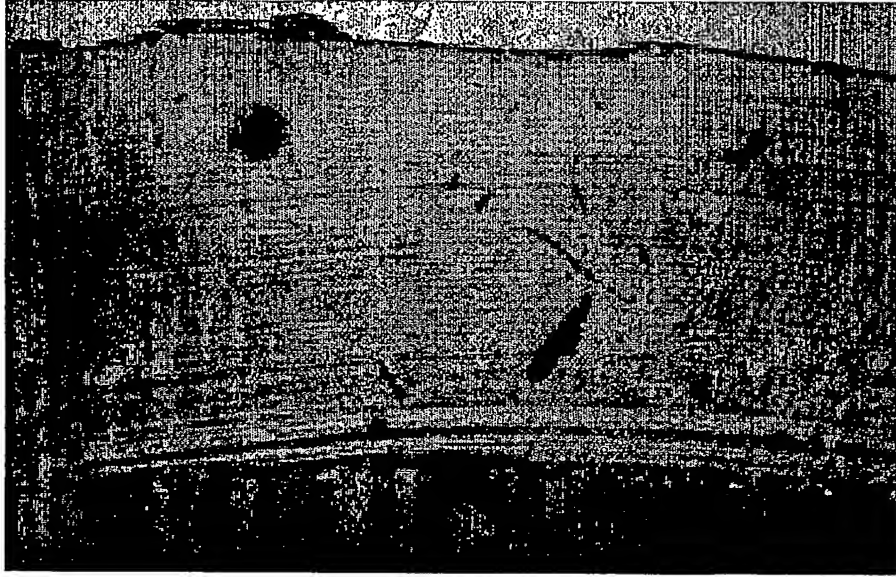
【도 2】



10-0020009978

출력 일자: 2003/1/7

【도 3】



BEST AVAILABLE COPY